

10/518644
PCT/JP03/08370

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

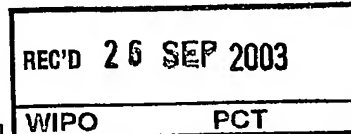
20 DEC 2004
01.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 7月 2日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-192863
[ST. 10/C]: [JP2002-192863]



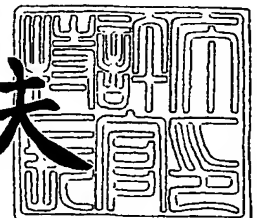
出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人物質・材料研究機構

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02-MS-23

【提出日】 平成14年 7月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 21/064

【発明の名称】 一般式；B Nで示され、六方晶系5 H型ないしは6 H型多形構造を有し、紫外域で発光するs p 3 結合型窒化ホウ素とその製造方法、及びこれを利用した機能性材料

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
独立行政法人物質・材料研究機構内

【氏名】 小松正二郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
独立行政法人物質・材料研究機構内

【氏名】 岡田勝行

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井梶野町3-7-2
法政大学工学部内

【氏名】 守吉佑介

【特許出願人】

【識別番号】 301023238

【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構

【代表者】 岸 輝雄

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 一般式；BNで示され、六方晶系5H型ないしは6H型多形構造を有し、紫外域で発光するsp³結合型窒化ホウ素とその製造方法、及びこれを利用した機能性材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなることを特徴とするsp³結合型窒化ホウ素。

【請求項2】 反応容器中にホウ素、窒素を含む反応混合ガスを希釈ガスによって希釈して導入し、容器中に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空間領域に紫外光を照射し、気相反応によって、基板上に、一般式；BNで示され、六方晶系に属する結晶構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素を生成、析出ないしは成長せしめることを特徴とした、一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素の製造方法。

【請求項3】 希釈ガスが希ガス、水素、窒素の単独または混合ガスであり、希釈ガスに対する反応ガスの割合が、100：0.0001～100体積%であることを特徴とする請求項2記載の、一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素の製造方法。

【請求項4】 反応容器中に窒素を含む反応ガスを希釈ガスによって希釈して導入すると共に、ホウ素原料として窒化ホウ素を反応容器中に挿入し、この窒化ホウ素固体原料に波長190nm～400nmの紫外光レーザーを集光して照射し、ホウ素を含むラジカルないしはBN前駆体物質を気化、生成し、反応容器に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空間領域に紫外線を照射し、窒素を含む反応ガスとホウ素を含むラジカルとの気相反応、ないしは気化してなるBN前駆体物質の再凝固反応によって基板上に、一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性

を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素を生成、析出ないしは成長せしめることを特徴とする、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型または 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 5】反応容器中に窒素を含む反応ガスを希釈ガスによって希釈して導入すると共に、ホウ素原料として窒化ホウ素を反応容器中に挿入し、この窒化ホウ素原料に、波長 190 nm～400 nmの紫外光レーザーと共にプラズマを照射し、ホウ素を含むラジカルないしはBN前駆体物質を気化、生成し、反応容器に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空間領域に紫外線を照射し、窒素を含む反応ガスとホウ素を含むラジカルとの気相反応、ないしは気化してなるBN前駆体物質の再凝固反応によって基板上に、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型または 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素を生成、析出ないしは成長せしめることを特徴とする、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型または 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 6】希釈ガスが希ガス、水素、窒素の単独または混合ガスであり、希釈ガスに対する反応ガスの割合が、100：0～100体積％であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型または 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 7】該紫外光レーザーがパルスレーザーであることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の、一般式；BNで示され、s p 3 結合であって六方晶系 5 H型または 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 8】該プラズマにレーザーパルスと同期した変調をかけることによって、プラズマをパケット化し、結晶性に優れてなる、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型または 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素を生成、析出、成長させることを特徴とする請求

項 5 または請求項 7 記載の、一般式；BN で示され、六方晶系 5 H 型または 6 H 型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる sp³ 結合型窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 9】請求項 1 に記載する一般式；BN で示され、六方晶系 5 H 型または 6 H 型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる sp³ 結合型窒化ホウ素を含んで成り、その含んでなる窒化ホウ素化合物の特性に基づいた用途に供され、使用することを特徴とする機能性材料。

【請求項 10】その用途が専ら紫外域で発光する材料として供され、使用されることを特徴とする請求項 9 記載の機能性材料。

【請求項 11】その用途が専ら電子材料、特に発光ダイオードとして供され、使用されることを特徴とする請求項 9 記載の機能性材料。

【請求項 12】その用途が専ら切削工具への表面コーティング材料として供され、使用されることを特徴とする請求項 9 記載の機能性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般式；BN で示される sp³ 結合型窒化ホウ素であって、六方晶系 5 H 型または 6 H 型多形構造を有する新規な結晶構造の窒化ホウ素とその製造方法およびその物性を利用した用途に関する。すなわち、電子材料、特に発光ダイオード、紫外光固体レーザー、電子放射材料、切削工具への表面コーティング材料などとして使用される、一般式；BN で示され、六方晶系 5 H 型または 6 H 型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有する sp³ 結合型窒化ホウ素とその製造方法およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術と課題】

窒化ホウ素は、主として耐熱、耐摩耗性材料として工業的用途に使用されてきた物質であるが、近年、新規創製が期待されているホウ素化合物群の研究開発の一環として、研究対象として取り上げられ、注目されている物質でもある。

sp³ 結合型の BN に関しては、これまでに知られているものは、立方晶（3

C多形)及びウルツ鉱型(2H多形)であった。本発明者等においては、前示研究の一環として、一般式;BNで示され、sp³結合型窒化ホウ素について鋭意研究をした結果、今回、これまでになかった、全く新しい結晶構造の、しかも紫外領域で発光するという極めて興味深い、重要且つ特有な性質を有してなるsp³結合型窒化ホウ素を知見するに至った。本発明は、この知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は、これまでになかった新しい結晶構造の窒化ホウ素とその製造方法およびその用途を提供しようと言うものである。

【0003】

【課題を達成するための手段】

そのため、本発明者らにおいては、sp³結合型窒化ホウ素について、さらに鋭意研究をした結果、以下(1)～(12)に記載の技術的構成を講じることにより、これまでになかった新規な構造と性質をもった窒化ホウ素を提供し、且つ再現性を以てこれを製造すること、及びその特有な性質を利用して新たな用途に使用される材料を提供することに成功したものである。

その講じてなる技術的構成は、以下(1)～(12)に記載した要件事項に基づいてなるものである。

【0004】

その第1の技術的構成は、本発明のねらいとする新規な構造、性質を有する窒化ホウ素の構成を開示するものである。

すなわち、その第1の発明は、(1)一般式;BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外領域で発光する特性を有してなることを特徴とするsp³結合型窒化ホウ素。

【0005】

以下、第2ないし8に記載する技術的構成は、前記第1の発明の窒化ホウ素化合物の製造方法を提示するものである。

すなわち、第2の発明は、(2)反応容器中にホウ素、窒素を含む反応混合ガスを希釈ガスによって希釈して導入し、容器中に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空間領域に紫外光を照射し、気相反応によって、基板上に、一般式;BNで示され、六方晶系に属する結晶構造を有し、かつ紫外

域で発光する特性を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素を生成、析出ないしは成長せしめることを特徴とした、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型または 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素の製造方法。

【0006】

その第3の発明は、(3) 希釈ガスが希ガス、水素、窒素の単独または混合ガスであり、希釈ガスに対する反応ガスの割合が、100:0.0001~100体積%であることを特徴とする前記(2)項に記載の、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型または 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素の製造方法。

【0007】

その第4の発明は、(4) 反応容器中に窒素を含む反応ガスを希釈ガスによって希釈して導入すると共に、ホウ素原料として窒化ホウ素を反応容器中に挿入し、この窒化ホウ素固体原料に波長 190 nm~400 nmの紫外光レーザーを集光して照射し、ホウ素を含むラジカルないしはBN前駆体物質を気化、生成し、反応容器に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空間領域に紫外線を照射し、窒素を含む反応ガスとホウ素を含むラジカルとの気相反応、ないしは気化してなるBN前駆体物質の再凝固反応によって基板上に、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型または 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素を生成、析出ないしは成長せしめることを特徴とする、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型または 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素の製造方法。

【0008】

その第5の発明は、(5) 反応容器中に窒素を含む反応ガスを希釈ガスによって希釈して導入すると共に、ホウ素原料として窒化ホウ素を反応容器中に挿入し、この窒化ホウ素原料に、波長 190 nm~400 nmの紫外光レーザーと共にプラズマを照射し、ホウ素を含むラジカルないしはBN前駆体物質を気化、生成し、反応容器に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空

間領域に紫外線を照射し、窒素を含む反応ガスとホウ素を含むラジカルとの気相反応、ないしは気化してなるBN前駆体物質の再凝固反応によって基板上に、一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素を生成、析出ないしは成長せしめることを特徴とする、一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素の製造方法。

【0009】

その第6の発明は、(6)希釈ガスが希ガス、水素、窒素の単独または混合ガスであり、希釈ガスに対する反応ガスの割合が、100:0～100体積%であることを特徴とする前記(4)または(5)項に記載の、一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素の製造方法。

【0010】

その第7の発明は、(7)該紫外光レーザーがパルスレーザーであることを特徴とする前記(4)または(5)項に記載の、一般式；BNで示され、sp³結合であって六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素の製造方法。

【0011】

その第8の発明は、(8)該プラズマにレーザーパルスと同期した変調をかけることによって、プラズマをパケット化し、結晶性に優れてなる、一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素を生成、析出、成長させることを特徴とする前記(5)または(7)項に記載の、一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素の製造方法。

【0012】

また、以下、第9ないし第12に記載の技術的構成は、第1に記載する本発明の窒化ホウ素化合物の用途を提示するものである。

すなわち、第9の発明は、(9)前記(1)項に記載する、一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素を含んで成り、その含んでなる窒化ホウ素化合物の特性に基づいた用途に供され、使用することを特徴とする機能性材料。

その第10の発明は、(10)その用途が専ら紫外域で発光する材料として供され、使用されることを特徴とする前記(9)項に記載の機能性材料。

また第11の発明は、(11)その用途が専ら電子材料、特に発光ダイオードとして供され、使用されることを特徴とする請求項9記載の機能性材料。

そして、第12の発明は、(12)その用途が専ら切削工具への表面コーティング材料として供され、使用されることを特徴とする請求項9記載の機能性材料。

【0013】

以上において、前記(1)に記載の事項は、本発明のねらいとする化合物、すなわち一般式；BNで示され、六方晶5H型または6H型多形構造を有し、且つ紫外域で発光する特性を有するsp³結合型窒化ホウ素の構成を開示するものである。

sp³結合型窒化ホウ素は、これまでに知られていたものは立方晶(3C多形)及びウルツ鉱型(2H多形)であるに対して、前記構成によるこの発明のものは、これとは全く異なる六方晶5Hまたは6H型多形構造であり、紫外域で発光する特徴を有してなるものであることは、前述したとおりである。すなわち、これまでは紫外域(200-400nm)にて発光をする窒化ホウ素は全く未知であるとともに、六方晶5H型または6H型多形構造を有し、紫外域にて発光をするBNは得られていなかった。すなわち、本発明は全く新規な構造を有し、特性を有する窒化ホウ素を提供するものである。

【0014】

前記(2)から(8)に記載の事項は、(1)記載の構成による新規な窒化ホウ素の製造方法を開示するものであり、これによって前示(1)記載の窒化ホウ素を再現性を以て製造するための構成を開示するものである。

ここに、使用される反応容器は、その概略は図1に示す構造のCVD反応容器

である。すなわち、図1において、反応容器1は、反応ガス及びその希釈ガスを導入するためのガス導入口2と、導入された反応ガス等を容器外へ排気するためのガス流出口3とを備え、真空ポンプに接続され、大気圧以下に減圧維持されている。容器内のガスの流路には窒化ホウ素析出基板4が設定され、その基板に面した反応容器の壁体の一部には光学窓5が取り付けられ、この窓を介して基板に紫外光が照射されるよう、エキシマ紫外光レーザー装置6が設定されている。

【0015】

反応容器に導入された反応ガスは、基板表面において照射される紫外光によって励起され、反応ガス中の窒素源とホウ素源とが気相反応し、基板上に、一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素が生成し、析出し、あるいは成長する。その場合の反応容器内の圧力は、0.001～760 Torrの広い範囲において実施可能であり、また、基板温度も室温～1200℃の広い範囲で実施可能であることが実験の結果明らかとなったが、目的とする反応生成物を高純度で得るためには、圧力は低く、高温で実施した方が好ましい。なお、基板表面ないしその近傍空間領域に対して紫外光を照射して励起する際、プラズマを併せて照射する態様も一つの実施の態様である。図1において、プラズマトーチ7は、この態様を示すものであり、反応ガス及びプラズマが基板に向けて照射されるよう、反応ガス導入口と、プラズマトーチとが基板に向けて一体に設定されている。

【0016】

また、上記(2)から(8)の構成は、反応原料として、窒素源、ホウ素源を含む混合ガスを使用することができるが、(4)ないし(8)に記載する態様は、ホウ素源として窒化ホウ素固体材料を使用する場合の構成を開示するものである。図4は、その場合の反応の態様を示すものである。すなわち、反応容器には、予めBNターゲット及び基板が設定されている。この開示した例においては、反応ガスとしては、窒素源ガスとしてアンモニアガスのみがArガスにて希釈されて、プラズマトーチノズルから反応容器に導入される態様を示されているが、これに限られるものではない。すなわち、アンモニア以外の含窒素ガスや、他の

希ガス等が使用されうことは当業者ならば自ずと明らかであろう。

何れにしても、その際、導入されるガスは、高温プラズマ化されてBNターゲットに照射される。ターゲットは、前記プラズマに加えてエキシマレーザー光も併せて照射され、これによってターゲットは、その成分が気化し、窒素、ホウ素のラジカル、あるいはBN系前駆体物質等を生成し、これらの生成ラジカル等の気相反応、あるいは気化成分の再凝固反応によって、ねらいとする化合物、すなわち、一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素が基板上に析出し、あるいは成長する。

【0017】

その場合の反応容器内の圧力は、0.001～760 Torrの広い範囲において実施可能であり、また、基板温度も室温～1200℃の広い範囲で実施可能であることは、(2)記載の態様と同様である。なお、反応容器に取り付けられたエキシマレーザー照射用光学窓にも反応生成物が付着し、レーザー光の透過率を低下し、該目的物を得る反応を阻害することになることから、光学窓あるいは堆積しては不都合な容器壁面部には、該堆積を阻止する手段を講ずることが肝要である。具体的には光学窓にアルゴンガスを吹きつけ、一種のエアーカーテンを形成するのも一つの態様手段である。

【0018】

またさらに、上記窒化ホウ素ターゲットを用いる態様を実施するにおいては、プラズマにエキシマレーザー光に同期した変調を与え、これによってプラズマをパケット化する態様は、目的とする化合物の結晶性を高めるのには有力な手段であることが後述する実験によって明らかにされた。(8)は、この態様による場合を開示するものである。

【0019】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は、以上の特徴を持つものであるが、以下実施例を添付した図面、表に基づき、具体的に説明する。ただし、これらの開示する実施例は、あくまでも本発明の一つの態様を開示するものであり、決して本発明を限定する趣旨

ではない。すなわち、本発明のねらいとするところは一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp³結合型窒化ホウ素とその製造方法、及びその性質に基づいた用途発明を提供するにところにあることは前述したとおりである。特にその製造方法と用途に関しては、以下に示す実施例はその一例を示すものにすぎず、本発明をしてこれらの実施例によって限定するべきではない。

【0020】

実施例1

アルゴン流量3SLM、水素流量100sccmの混合希釈ガス流中にジボラン流量5sccm及び、アンモニア流量10sccmを導入し、同時にポンプにより排気することで圧力20Torrに保った雰囲気中にて、加熱により850℃に保持したシリコン基板上に、エキシマレーザー紫外光を照射した（図1参照）。90分の合成時間により、目的とする物質を得た。x線回折法により決定したこの試料の結晶系は六方晶であり、sp³結合による5H型多形構造で、格子定数は、a=2.53Å、c=10.40Åであった。図2にx線回折のパターンを示す。又、表1にこのパターンの回折結果を示す。

【0021】

【表1】

h k l	面間隔・理論値 (Å)	面間隔・実測値 (Å)	誤差 (%)	ピーク形状
0 0 3	3.4690	3.469	0.01	とても強い
0 0 6	1.7345	1.757	-1.30	弱い、広がっている
1 0 1	2.1425	2.143	-0.00	中間の強さ
1 1 1	1.2548	1.244	0.87	比較的弱い
0 0 9	1.1563	1.1512	0.44	とても弱く、広がっている
2 0 2	1.0712	1.0708	0.04	弱い

a=理論値から-0.65%

c=理論値から-0.30%

実施例1の試料のX線回折の結果

【0022】

実施例 2

アルゴン流量 2 S L M、水素流量 100 s c c m の混合希釈ガス流中にジボラン流量 10 s c c m 及び、アンモニア流量 20 s c c m を導入し、同時にポンプにより排気することで圧力 20 T o r r に保った雰囲気中にて、加熱により 850℃ に保持したシリコン基板上に、エキシマレーザー紫外光を照射した（図 1 参照）。90 分の合成時間により、目的とする物質を得た。x 線回折法により決定したこの試料の結晶系は六方晶であり、s p 3 結合 5 H 型多形構造以外に、6 H 型多形構造のものが混ざり、その格子定数は、 $a = 2.5121 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.4744 \text{ \AA}$ であった。図 3 に x 線回折のパターンを示す。又、表 2 にこのパターンの回折結果を示す。

【0023】

【表 2】

sp3 結合性 6H-BN

 $a = 2.5375 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.4744 \text{ \AA}$

h k l	面間隔・理論値 (\AA)	面間隔・理論値 (\AA)	誤差 (%)	ピーク形状
0 0 4	3.1186	3.1186	0.0000	とても強い、シャープ
0 0 7	1.7821	1.7730	0.5082	弱い
0 0 10	1.2474	1.2404	0.5644	中間の強さ、ブロード
1 0 5	1.6491	1.6397	0.5671	中間の強さ
2 0 0	1.0988	1.0976	0.1065	弱い

a = 理論値から -0.65% (2.5375)

c = 理論値から -0.30% (12.509)

実施例 2 の試料の X 線回折の結果

【0024】

実施例 3

アルゴン流量 3 S L M、水素流量 100 s c c m 混合希釈ガス流中にジボラン流量 5 s c c m 及び、アンモニア流量 10 s c c m を導入し、同時にポンプにより排気することで圧力 20 T o r r に保った雰囲気中にて、出力 600 w、周波

数13.56MHzのRFプラズマを発生し、加熱により850℃に保持したシリコン基板上、エキシマレーザー紫外光を照射した(図1参照)。

90分の合成時間により、目的とする物質を得た。この試料の結晶系は六方晶であり、sp³結合による5H型多形構造で、格子定数は、 $a = 2.507 \text{ \AA}$ 、 $c = 10.4145 \text{ \AA}$ であった。

【0025】

実施例4

アルゴン流量2SLM、水素流量50sccmの混合希釈ガス流中にジボラン流量5sccm及び、アンモニア流量10sccmを導入し、同時にポンプにより排気することで圧力20Torrに保った雰囲気中にて、出力600w、周波数13.56MHzのRFプラズマを発生し、加熱により850℃に保持したシリコン基板上に、エキシマレーザー紫外光を照射した(図1参照)。

90分の合成時間により、目的とする物質を得た。この試料の結晶系は六方晶であり、sp³結合による6H型多形構造で、格子定数は、 $a = 2.5121 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.474 \text{ \AA}$ であった。

【0026】

実施例5

アルゴン流量2SLM、アンモニア流量1sccmを導入し、同時にポンプにより排気することで圧力10Torrに保った雰囲気中にて、窒化ホウ素原料固体表面に193nmの波長の紫外光パルスレーザーをレンズを用いて集光・照射し、いわゆるレーザ・アブレーションにより、前駆体物質を発生する一方、同一反応炉に装備したプラズマを発生部により発生したプラズマを同時に窒化ホウ素固体表面に照射した(図4)。この際、プラズマにレーザパルス(20Hz)と同期した変調(デューティー比50%)をかけることによって、プラズマをパッケージ化し、前駆体物質の成長に化学的・物理的に影響を与え、結晶性の向上を促した。90分の合成時間により、目的とする物質を得た。この試料の結晶系は六方晶であり、sp³結合による5H型多形構造で、格子定数は、 $a = 2.507 \text{ \AA}$ 、 $c = 10.41 \text{ \AA}$ であった。図5に得られた試料の電子線回折のパターンを、表3、表4にこのパターンの回折結果を示す。

【0027】

【表3】

	H	K	I	L	面間隔・理論値(Å)	面間隔・実測値(Å)	誤差(%)
図5(a)	1	-2	1	6	1.022	1.010	-1.113
	2	-2	0	6	0.926	0.917	-0.948
	2	0	-2	0	1.095	1.095	0.055
	2	-1	-1	3	1.188	1.181	-0.525
	-1	-1	2	3	1.188	1.191	0.243
図5(b)	0	3	-3	0	0.730	0.730	-0.037
	3	0	-3	0	0.730	0.734	0.518
	-3	3	0	0	0.730	0.733	0.379
	-1	3	-2	0	0.827	0.826	-0.209
	-2	3	-1	0	0.827	0.826	-0.209
	-3	2	1	0	0.827	0.827	-0.086
図5(c)	1	-1	0	3	1.851	1.852	0.037

表3 図5の電子線回折の結果 (面間隔)

【0028】

【表4】

パターン	h1	k1	l1	h2	k2	l2	理論値(degrees)	実測値(degrees)
図5(a)	1	-2	6	1	-1	3	25.01	24.79
図5(a)	1	-1	3	1	0	0	64.99	65.14
図5(b)	-1	1	0	0	1	0	60.00	60.14
図5(b)	-1	1	0	1	0	0	120.00	120.09
図5(c)	1	-1	3	0	-1	6	47.09	47.15
図5(c)	1	-1	3	-1	0	3	94.17	93.09

表4 図5の電子線回折の結果 (面間角度)

【0029】

実施例 6

アルゴン流量 2 SLM、アンモニア流量 1 sccmを導入し、同時にポンプにより排気することで圧力 10 Torr に保った雰囲気中にて、窒化ホウ素原料固

体表面に 193 nm の波長の紫外光パルスレーザーをレンズを用いて集光・照射し、いわゆるレーザ・アブレーションにより、前駆体物質を発生する一方、同一反応炉に装備したプラズマを発生部により発生したプラズマを同時に窒化ホウ素固体表面に照射した（図 4）。この際、プラズマにレーザパルス（20 Hz）と同期した変調（デューティー比 50 %）をかけることによって、プラズマをパケット化し、前駆体物質の成長に化学的・物理的影響を与え、結晶性の向上を促した。90 分の合成時間により、目的とする物質を得た。この試料の結晶系は六方晶であり、sp³ 結合による 6 H 型多形構造で、格子定数は、 $a = 2.511$ 、 $c = 12.47 \text{ \AA}$ であった。

【0030】

実施例 7

アルゴン流量 2 SLM、アンモニア流量 1 sccm を導入し、同時にポンプのより排気することで圧力 10 Torr に保った雰囲気中にて、窒化ホウ素原料固体表面に 193 nm の波長の紫外光パルスレーザーをレンズを用いて集光・照射し、いわゆるレーザ・アブレーションにより、前駆体物質を発生する一方、同一反応炉に装備したプラズマ発生部により発生したプラズマを同時に窒化ホウ素固体表面に照射した（図 4）。この際、プラズマにレーザパルス（20 Hz）と同期した変調（デューティー比 50 %）をかけることによって、プラズマをパケット化し、前駆体物質の成長に化学的・物理的影響を与え、結晶性の向上を促した。90 分の合成時間により、目的とする物質を得た。この試料の結晶系は六方晶であり、sp³ 結合による 5 H 型多形構造で、格子定数は、 $a = 2.507 \text{ \AA}$ 、 $c = 10.41 \text{ \AA}$ であった。この試料の走査型電子顕微鏡像を図 6（a）に示す。又、20 KeV の電子線照射によるカソードルミネッセンス像を 230 nm において撮影したものが、図 6（b）である。試料の全域に渡って紫外発光が見られることがわかる。又、図 6（c）に 20 KeV の電子線照射によるカソードルミネッセンスにより得られたスペクトルを示す。225 nm に鋭い発光を示していることがわかる。又、300 nm にブロードな紫外発光が見られることがわかる。

【0031】

【発明の効果】

s p 3 結合性六方晶 5 H ないし 6 H 型 B N は、225 nm という、真空紫外に立ち入るぎりぎりの大気中で使える限界に近い紫外波長でのシャープな発光があるため、固体紫外レーザを実用化するための材料として、非常に有望である。固体紫外レーザが実用化されれば、書き込み可能な記憶媒体の容量の飛躍的な増大、化学、医療、電子産業、その他、その技術的波及効果は計り知れない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の合成反応容器の概要とその合成態様を示す図。

【図 2】本発明の s p 3 結合型六方晶 5 H 型 B N（実施例 1）の X 線回折パターン。

【図 3】本発明の s p 3 結合型六方晶 6 H 型 B N（実施例 2）の X 線回折パターン。

【図 4】本発明の合成反応容器の概要とこの容器を用いた合成態様を示す図。

【図 5】本発明の s p 3 結合型六方晶 5 H 型 B N（実施例 5）の電子線回折パターン。

【図 6】本発明の s p 3 結合型六方晶 5 H 型多形構造 B N（実施例 7）の S E M 像（a）、C L 像（b）、C L スペクトル（c）を示す図。

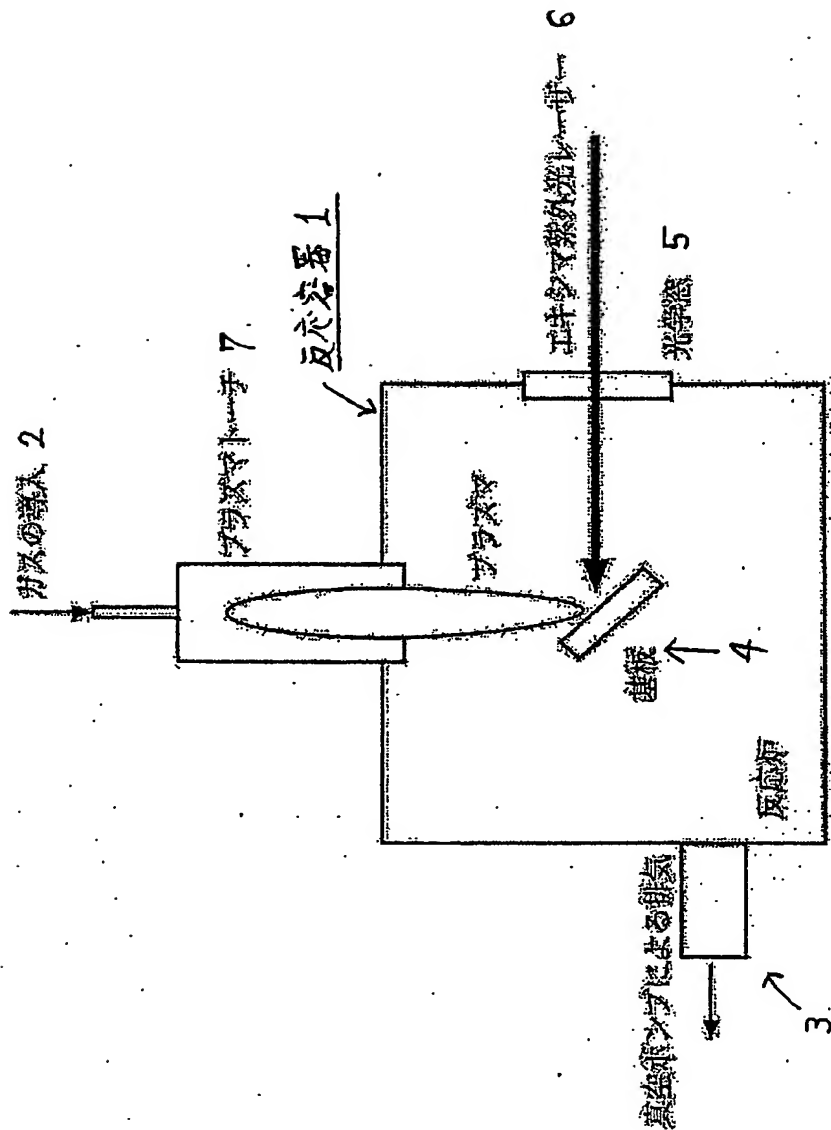
【付合の説明】

1. 反応容器
2. ガス導入口
3. ガス流出口
4. 窒化ホウ素析出基板
5. 光学窓
6. エキシマ紫外レーザ装置
7. プラズマトーチ

【書類名】

凶面

【図 1】



【図2】

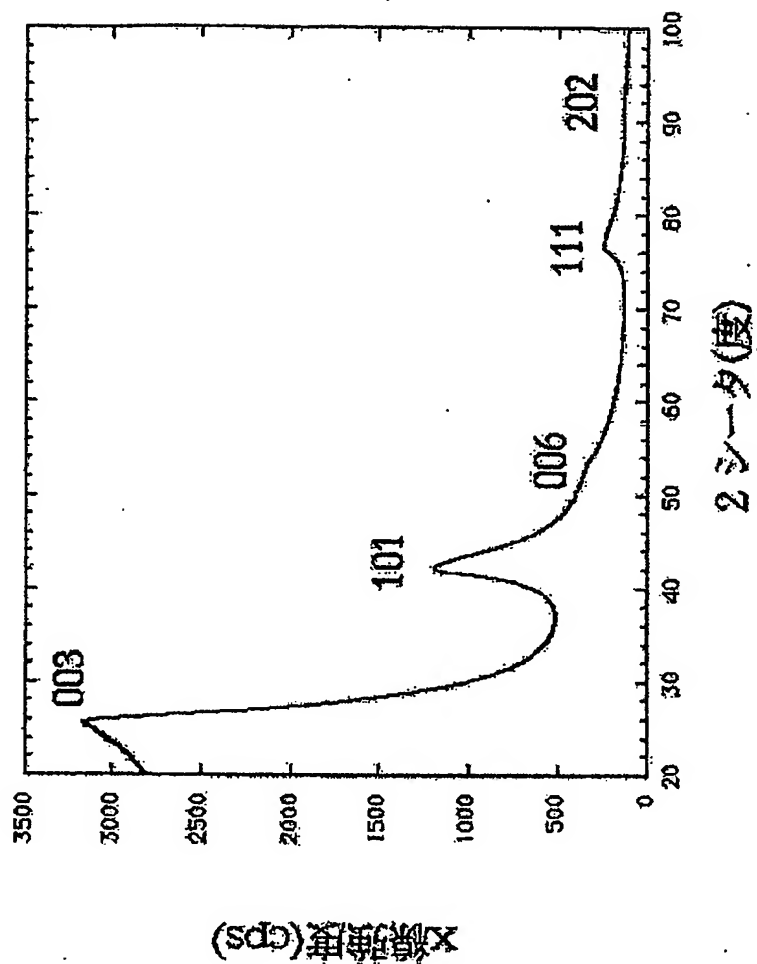


図2 実施例1の試料のX線回折パターン

【図 3】

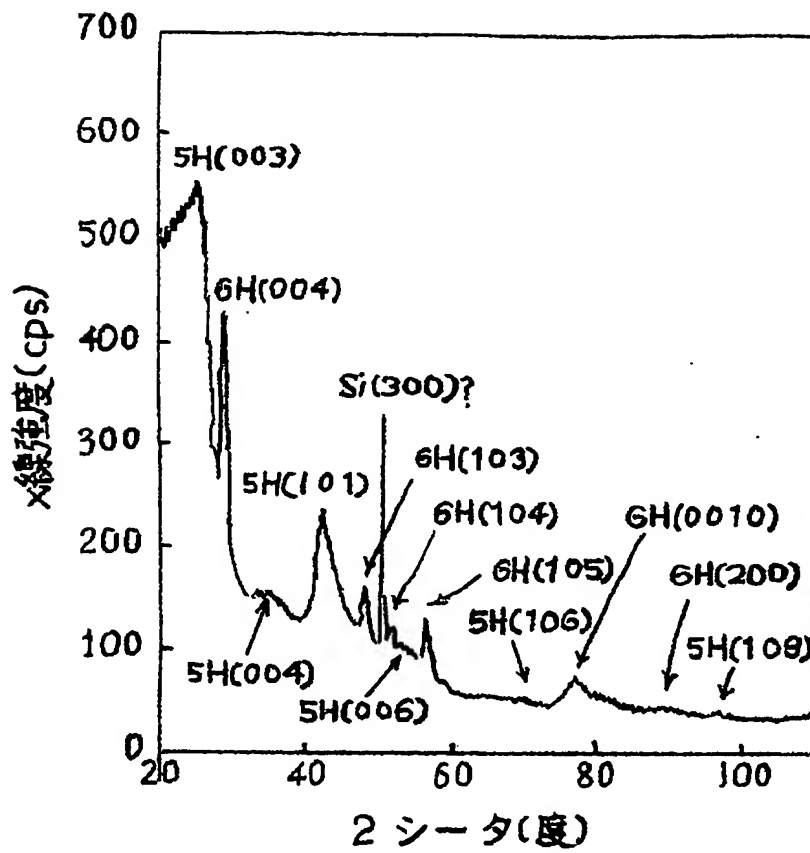


図 3 実施例 2 の試料の X 線回折パターン

【図4】

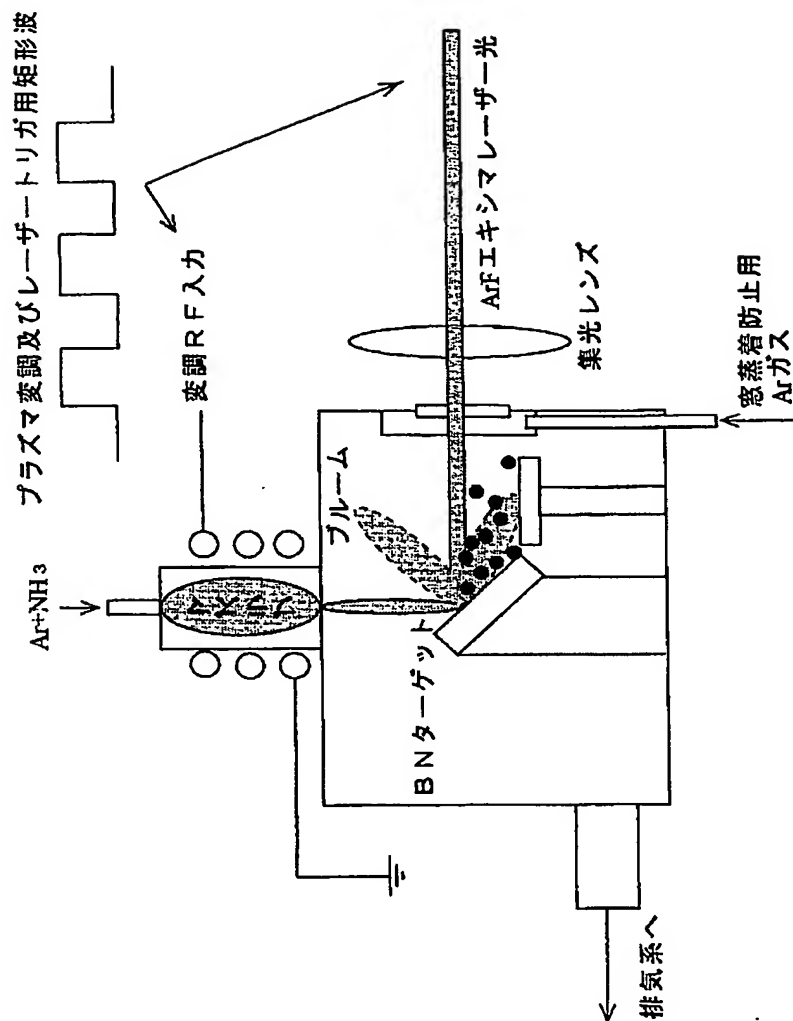


図4 実施例5、6、7の合成の概要

【図5】

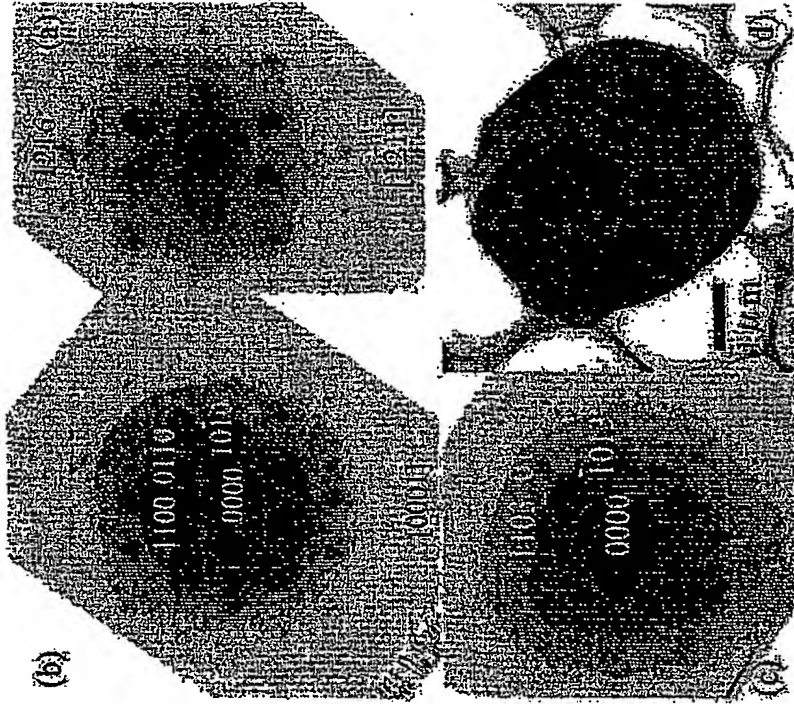


図5 実施例5で得られた試料の電子線回折パターン

【図 6】

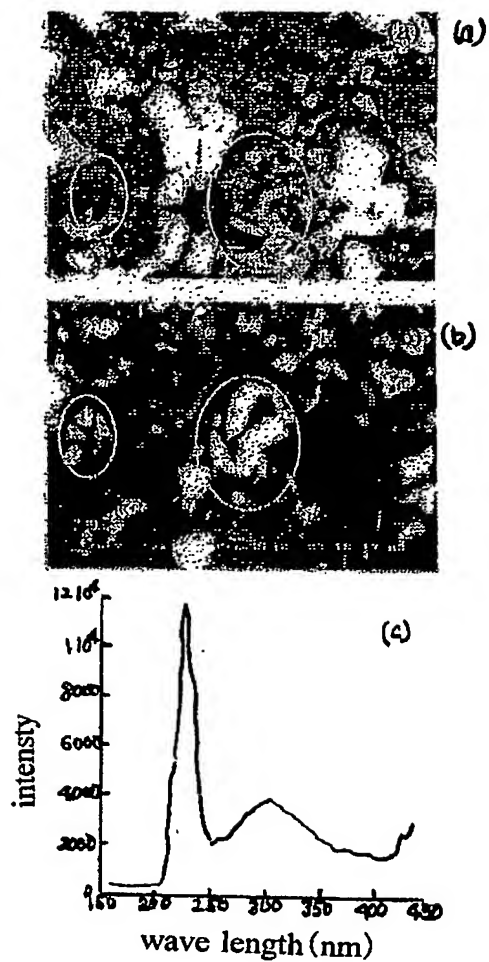


図 6 実施例 7 の試料の (a) SEM 像、
(b) CL 像、(c) CL スペクトル

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規な結晶構造と性質を有する窒化ホウ素を提供するものである。

【解決手段】 一般式；BNで示され、六方晶系5H型または6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなることを特徴とするsp³結合型窒化ホウ素。

【選択図】 図3

特願 2002-192863

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構